

15This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 101/00, B41M 5/24, 1/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/30716 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 1995 (16.11.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01580 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. April 1995 (26.04.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 16 129.8 6. Mai 1994 (06.05.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GAREISS, Brigitte [DE/DE]; Am Zollstock 18, D-67271 Obersülzen (DE). STREIB, Jürgen [DE/DE]; Am See 7a, D-67547 Worms (DE). WELZ, Martin [DE/DE]; Kaiserslauterer Strasse 231, D-67098 Bad Dürkheim (DE). GÖRRISSEN, Heiner [DE/DE]; Im Zinkig 112, D-67069 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: EASILY WRITABLE THERMOPLASTIC MOULDING MATERIALS		
(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE FORMMASSEN MIT GUTER BESCHRIFTBARKEIT		
(57) Abstract		
The proposed thermoplastic moulding materials are based on thermoplastic or thermosetting synthetic materials (A) containing 0.05 to 10 wt. %, in relation to (A), of a micropowder, the particles of which are spherical and have an essentially smooth surface structure. The powder contains as an essential component at least one polymer (B) which differs from (A) and is selected from the group containing polyphenylene ethers, polyarylene ether sulphones, polyarylene ether ketones or polyimides.		
(57) Zusammenfassung		
Formmassen auf der Basis thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoffe A), enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf A), eines Mikropulvers mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, welches als wesentliche Komponente mindestens ein Polymer B), welches verschieden von A) ist, enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Polyphenylenether, Polyarylenethersulfone, Polyarylenetherketone oder Polyimide.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Thermoplastische Formmassen mit guter Beschriftbarkeit

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen auf der Basis thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoffe A), enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf A), eines Mikropulvers mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberflächen-
- 10 struktur, welches als wesentliche Komponente mindestens ein Polymer B), welches verschieden von A) ist, enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Polyphenylenether, Polyarylenethersulfone, Polyarylenetherketone oder Polyimide.
- 15 Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art und die hierbei erhältlichen Formkörper.
- Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Form-
- 20 massen zur Herstellung von mit energiereicher Strahlung beschriftbaren Formkörpern und ein Verfahren zur Herstellung solcher beschriftbaren Formkörper sowie entsprechende beschriftete Formkörper.
- 25 Eine Reihe von Thermoplasten sind ohne entsprechende Einfärbung (z.B. Ruß, Knochenkohle) nicht zu beschriften, weil die Laserstrahlung nicht absorbiert wird. So sind PA und POM nicht mit dem für die Laserbeschriftung üblicherweise eingesetzten Nd:YAG-Laser beschriftbar, PBT nur mit sehr geringem Kontrast.
- 30 Aus der DE-A 30 44 722 und EP-A 522 370 sind Beschriftungsverfahren bekannt, wobei Ruß bzw. Knochenkohle als Füllstoff eingesetzt wird. Der Mechanismus dieser Beschriftung basiert auf der lokalen Sublimation des Kohlenstoffs in Ruß oder Knochenkohle und/oder
- 35 Verbrennung zu CO₂, welches als Gas entweicht, wodurch eine schaumartige Schmelzzone in Form des zu übertragenden Zeichens entsteht, in der sich keine Rußpartikel mehr befinden. Diese Formmassen sind zwar besser zu beschriften, doch ist eine Beschriftung in dunkler Schrift vor hellem Hintergrund nicht mög-
- 40 lich.
- Gut laserbeschriftbare Polymere, wie die HT-Thermoplasten Polyethersulfon und -keton, können durch Zumischen zu nicht beschriftbaren Polymeren deren Beschriftbarkeit verbessern.

2

Nachteilig wirkt sich jedoch die Unverträglichkeit der Polymerkomponenten auf die mechanischen Eigenschaften aus.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Formmassen zur Verfügung zu stellen, die trotz der Unverträglichkeit der beiden Polymerkomponenten sich gut verarbeiten lassen und gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Weiterhin lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, mit energiereicher Strahlung beschriftbare Formmassen bzw. Formkörper zur Verfügung zu stellen, die insbesondere eine gute Beschriftung in dunkler Schrift vor hellem Hintergrund mit einem guten Kontrast liefern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Formmassen gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Massen dieser Art sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthalten als wesentliche Komponente mindestens einen thermoplastischen oder duroplastischen Kunststoff A), dessen Gewichtsanteil, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen bis zu 99,95 Gew.-% betragen kann, wenn der Anteil an Mikropulver 0,05 Gew.-% und die Formmasse keine weiteren Komponenten enthält.

Grundsätzlich zeigt sich der vorteilhafte Effekt bei den erfindungsgemäßen Formmassen bei Kunststoffen jeglicher Art. Eine Aufzählung geeigneter Thermoplaste und Duroplaste findet sich beispielsweise im Kunststoff-Taschenbuch (Hrsg. Saechtling), Auflage 1989, wo auch Bezugsquellen genannt sind. Verfahren zur Herstellung solcher thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoffe sind dem Fachmann an sich bekannt. Nachstehend seien einige bevorzugte Kunststoffarten etwas näher erläutert.

1. Polyoxymethylenhomo- oder -copolymerisate

Derartige Polymerisate sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben.

Ganz allgemein weisen diese Polymere mindestens 50 mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-CH_2O-$ in der Polymerhauptkette auf.

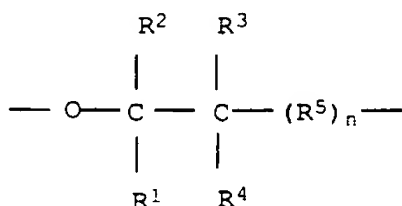
Die Homopolymeren werden im allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan hergestellt, vorzugsweise in der Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

3

Im Rahmen der Erfindung werden Polyoxymethylencopolymere bevorzugt, insbesondere solche, die neben den wiederkehrenden Einheiten $-\text{CH}_2\text{O}-$ noch bis zu 50, vorzugsweise 0,1 bis 20 und insbesondere 0,3 bis 10 mol-% an wiederkehrenden Einheiten

5

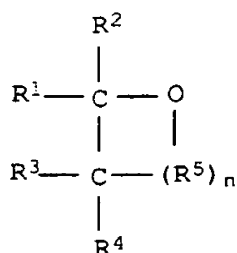
10



enthalten, wobei R^1 bis R^4 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe oder eine halogensubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und R^5 eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - bis C_4 -Alkyl- oder C_1 - bis C_4 -Haloalkyl substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe darstellen und n einen Wert im Bereich von 0 bis 3 hat. Vorteilhafterweise können diese Gruppen durch Ringöffnung von cyclischen Ethern in die Copolymere eingeführt werden. Bevorzugte cyclische Ether sind solche der Formel

25

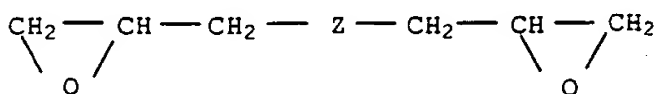
30



wobei R^1 bis R^5 und n die oben genannte Bedeutung haben. Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- oder Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

Ebenfalls geeignet sind Oxymethylenterpolymerisate, die beispielsweise durch Umsetzung von Trioxan, einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether mit einem dritten Monomeren, vorzugsweise einer bifunktionellen Verbindung der Formel

45



wobei Z eine chemische Bindung, -O-, -ORO- (R= C₁- bis C₈-Alkylen oder C₂- bis C₈-Cycloalkylen) ist, hergestellt werden.

Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2 : 1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propan-1,2-diol und Cyclohexan-1,4-diol, um nur einige Beispiele zu nennen.

Verfahren zur Herstellung der vorstehend beschriebenen Homo- und Copolymerisate sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Die bevorzugten Polyoxymethylen- und Polyoxymethylenpolymerisate haben Schmelzpunkte von mindestens 150°C und Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert) Mw im Bereich von 5000 bis 200000, vorzugsweise von 7000 bis 150000.

Endgruppenstabilisierte Polyoxymethylenpolymerisate, die an den Kettenenden C-C-Bindungen aufweisen, werden besonders bevorzugt.

2. Polycarbonate und Polyester

Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B-1 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-14 95 730 durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfit, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan oder 4,4-Dihydroxydiphenyl sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 30 mol.-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

5

Die relative Viskosität dieser Polycarbonate liegt im allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 1,5, insbesondere 1,28 bis 1,4 (gemessen bei 25°C in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan).

- 5 Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Sie enthalten einen aromatischen Ring in der Hauptkette, der von einer aromatischen Dicarbonsäure herührt. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogen wie Chlor und Brom oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen wie
- 10 Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und n-, i- bzw. tert.-Butylgruppen.

- Die Polyester können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate dersel-
- 15 ben mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

- Als bevorzugte Dicarbonsäuren sind Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen zu nen-
- 20 nen. Bis zu 10 mol.-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden.

- 25 Von den aliphatischen Dihydroxyverbindungen werden Dirole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und Neopentylglykol oder deren Mischungen bevorzugt.
- 30 Als besonders bevorzugte Polyester sind Polyalkylenterephthalate, die sich von Alkandiolen mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, zu nennen. Von diesen werden insbesondere Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat und Polybutylenterephthalat bevorzugt.

- 35 Die Viskositätszahl der Polyester liegt im allgemeinen im Bereich von 60 bis 200 ml/g (gemessen in einer 0,5 gew.-%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gew.-Verh. 1:1 bei 25°C)).

3. Polyolefine

- 40 Hier sind ganz allgemein Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen zu nennen. Entsprechende Produkte sind unter den Handelsnamen Lupolen® bzw. Novolen® von der BASF Ak-
- 45 tiengesellschaft erhältlich.

4. Polymethacrylate

Hierunter sind insbesondere Polymethylmethacrylat (PMMA) sowie Copolymere auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu

- 5 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomere genannt, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Lucryl® von der BASF Aktiengesellschaft oder Plexiglas® von Röhm GmbH erhältlich sind.

5. Polyamide

10

Bevorzugt sind ganz allgemein Polyamide mit aliphatischem teilkristallinen oder teilaromatischem sowie amorphem Aufbau jeglicher Art und deren Blends. Entsprechende Produkte sind unter dem Handelsnamen Ultramid® von der BASF AG erhältlich.

15

Es versteht sich, daß auch Mischungen thermoplastischer oder duroplastischer Kunststoffe eingesetzt werden können.

Der Gewichtsanteil an thermoplastischen oder duroplastischen

- 20 Kunststoffen A) in den erfindungsgemäßen Formmassen liegt im allgemeinen im Bereich von 40 bis 99,95, vorzugsweise 60 bis 99,9 und insbesondere von 90 bis 99,5 Gew.-%.

Als weitere Komponente enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen

- 25 0,05 bis 10, vorzugsweise 0,1 bis 5 und insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% eines Mikropulvers mit sphärischen Teilchen einer im wesentlichen glatten Oberfläche, welches als wesentliche Komponenten mindestens ein Polymer B), welches verschieden von A) ist, enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Polyphenylenether, Poly-
- 30 arylenetherketone, Polyarylenethersulfone oder Polyimide.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Mikropulver sind überraschenderweise dadurch erhältlich, daß man die Polymeren B) schmilzt oder löst oder deren Viskosität mit einer geeigneten Flüssigkeit her-

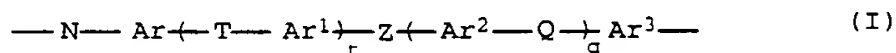
- 35 absetzt und sie anschließend prillt bzw. sprühtrocknet. Derartige Mikropulver sind in der DE-A 43 00 326 beschrieben, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung. Die gemäß der Lehre der DE-A43 00 326 erhältlichen Teilchen sind regelmäßig und rund und weisen eine nahezu porenlose Oberfläche auf. Der mittlere Teilchendurchmesser
- 40 (Volumenmittelwert) beträgt in der Regel 1 µm oder mehr. Er kann auch darunter liegen, meist ist er jedoch nicht kleiner als 0,5 µm. Im allgemeinen können die mittleren Teilchendurchmesser bis zu 80 µm betragen. Es ist auch möglich, daß sie geringfügig größer sind, beispielsweise 100 µm. Vorzugsweise betragen die

45

mittleren Teilchendurchmesser 2 bis 70 μm , besonders bevorzugt 5 bis 50 μm , insbesondere 10 bis 20 μm . Für einige Anwendungen kann ein mittlerer Teilchendurchmesser von bis zu 300 μm erforderlich sein. Es ist auch möglich, daß sie größer sind, beispielsweise 350 μm , jedoch bringen mittlere Teilchendurchmesser von mehr als 500 μm auch für Anwendungen wie das Herstellen der erfindungsgemäßen Formmassen meist keine Vorteile mehr. Die Teilchen weisen im allgemeinen die Dichte der ihnen zugrundeliegenden Polymeren B) auf. Die Dichte der Teilchen kann aber auch geringfügig darunter liegen, beispielsweise wenn kleine Mengen Gas umschlossen werden.

Die Mikropulver zeichnen sich durch eine enge Teilchengrößenverteilung aus. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung läßt sich der relative Spanfaktor Δ angeben (siehe A.H. Lefebvre: "Atomization and Sprays", Hemisphere Publishing Corporation, 1989, Seite 100, Gleichung 3.40). Der relative Spanfaktor der erfindungsgemäßen Mikropulver beträgt im allgemeinen 1 bis 2. Er kann aber auch darüber liegen, meist jedoch nicht über 2,5. Bevorzugt werden Spanfaktoren bis etwa 1,5. Ganz besonders bevorzugt sind die Spanfaktoren kleiner als 1.

Als wesentliche Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Mikropulver Polyarylenethersulfone oder -ketone B₁). Diese enthalten wiederkehrende Einheiten I

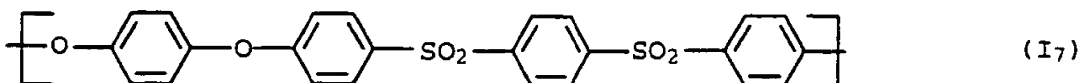
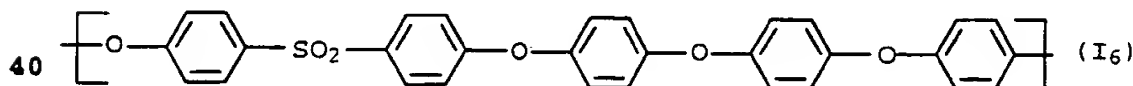
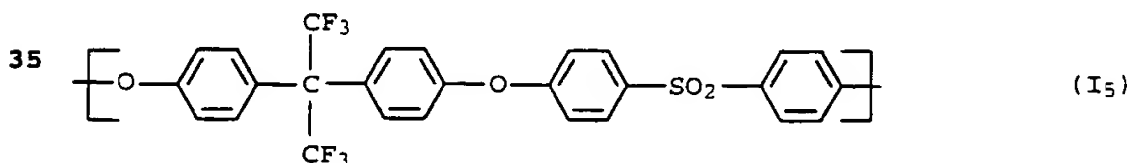
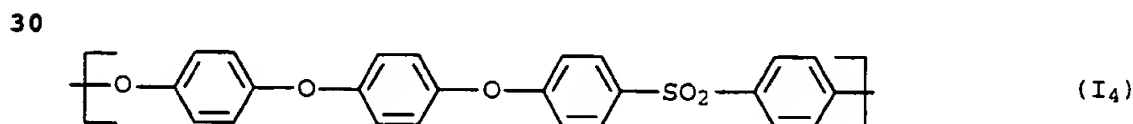
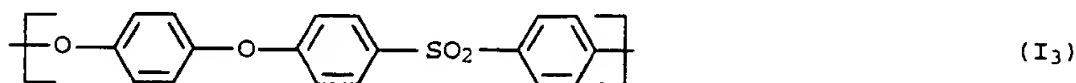
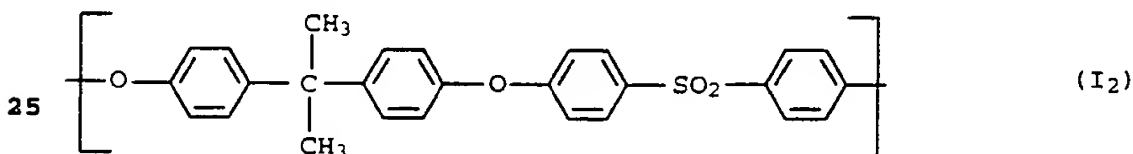
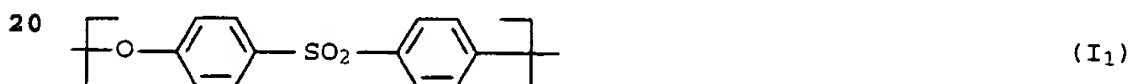


Dabei können t und q unabhängig voneinander gleich oder verschieden voneinander sein und jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 3 annehmen. N bedeutet entweder -O- oder -S-, bevorzugt -O-. Unabhängig voneinander können T und Q gleich oder verschieden sein. Sie können eine chemische Bindung oder eine Gruppe ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -R^aC=CR^b- und -CR^cR^d- bedeuten. Darunter sind -O-, C=O, -SO₂- und -CR^cR^d- besonders bevorzugt. Bevorzugt sind T und Q auch eine chemische Bindung. R^a bis R^d können unabhängig voneinander entweder gleich oder verschieden voneinander sein und können entweder jeweils Wasserstoffatome oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl oder t-Butyl, bevorzugt Wasserstoff oder Methyl bedeuten. Darüber hinaus können R^c und R^d auch C₁- bis C₁₀-Alkoxy-, C₁- bis C₁₀-Aryl-, oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen darstellen. Zu den bevorzugten Gruppen zählen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t-Butoxy, Benzyl und Phenyl. Die vorgenannten Gruppen können jeweils auch mit Fluor

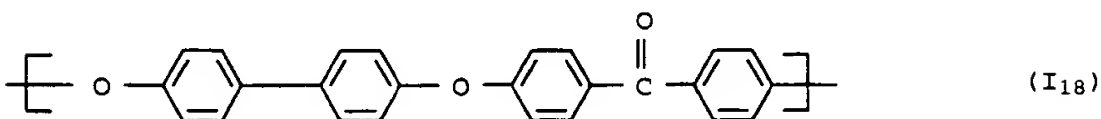
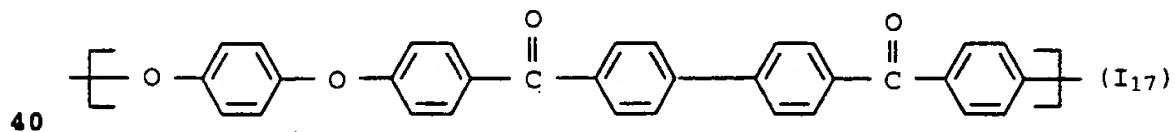
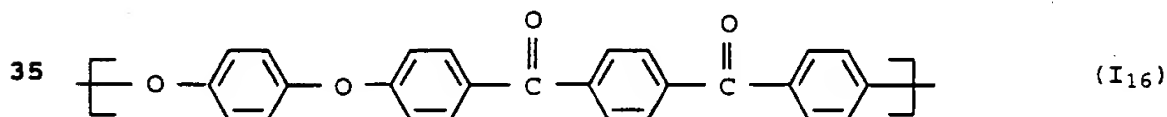
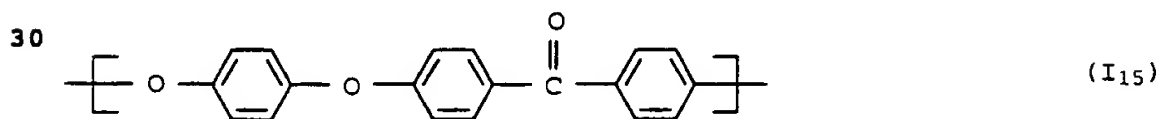
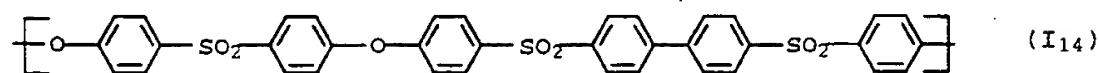
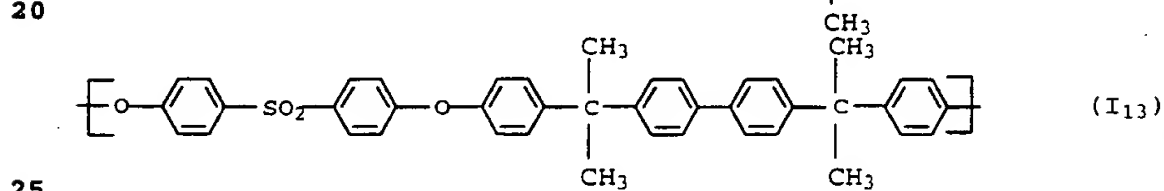
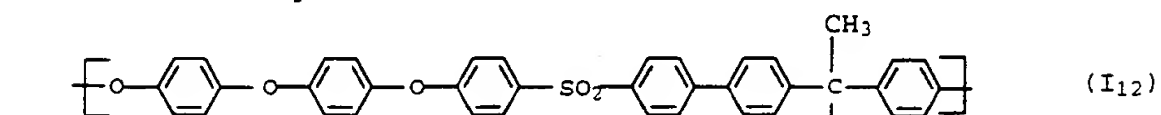
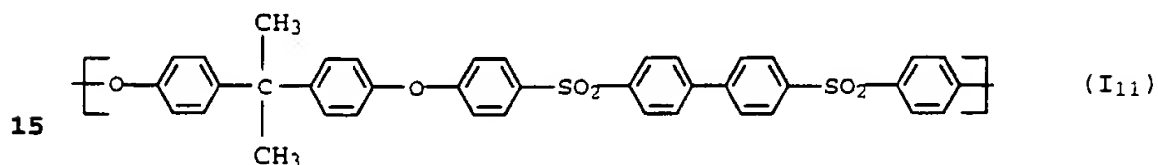
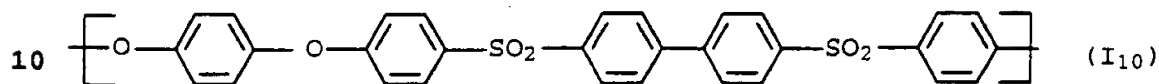
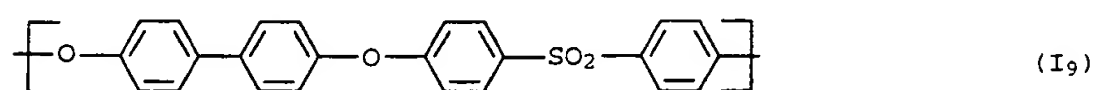
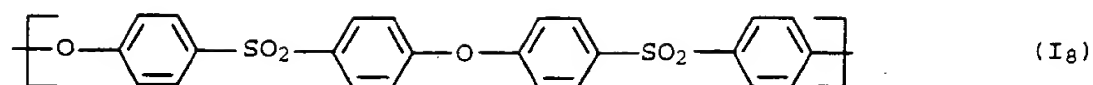
- und/oder Chloratomen substituiert sein. Als Beispiel ist die Trifluormethyl- oder die p-Chlorphenylgruppe zu nennen. Erfindungsgemäß ist Z eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂-, wobei C=O und -SO₂- besonders bevorzugt werden. Die Variablen Ar¹ bis Ar³ können unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung haben oder verschieden voneinander sein. Erfindungsgemäß stehen sie für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen. Zu diesen zählen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl. Vorzugsweise sind die Arylgruppen nicht substituiert, können aber Substituenten ausgewählt aus der Gruppe der C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl, C₆- bis C₁₈-Aryl, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome haben. Beispiele geeigneter Substituenten sind Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Pentyl, n-Hexyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Benzyl, Ethylphenyl, Phenyl, Fluor oder Chlor.

15

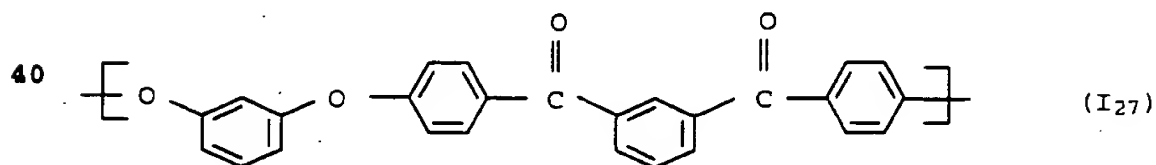
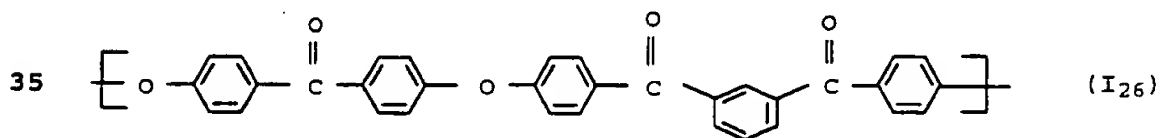
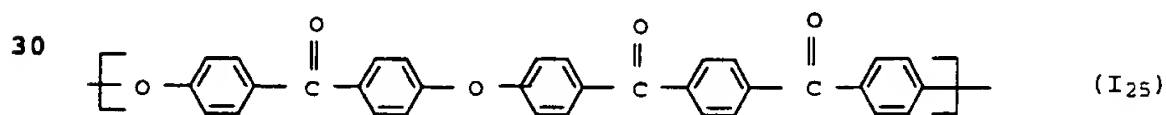
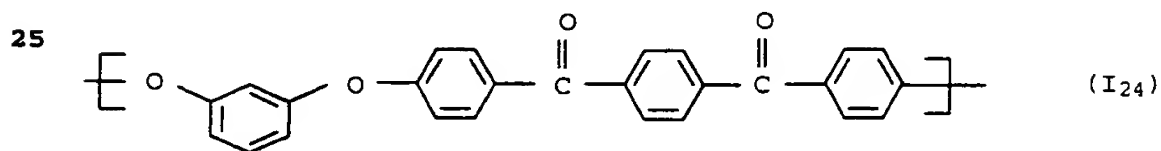
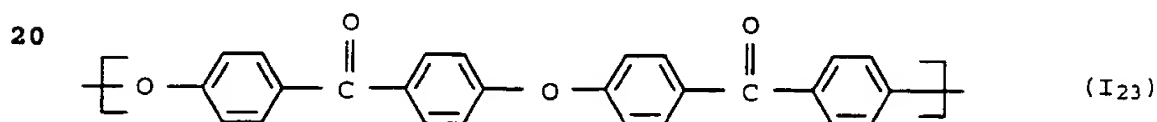
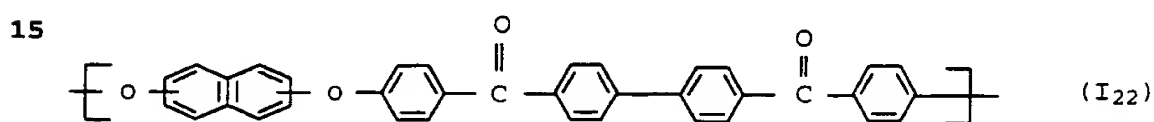
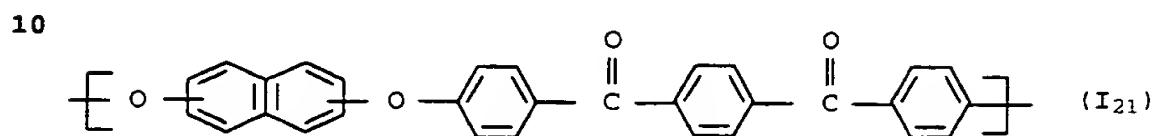
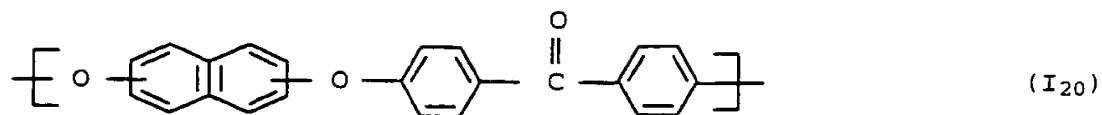
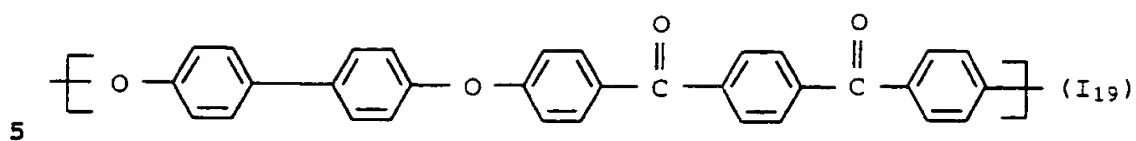
Im folgenden sind einige der bevorzugten wiederkehrenden Einheiten I aufgeführt:



45



10



11

Ganz besonders werden Mikropulver bevorzugt, die als wesentliche Komponente B₁) Polyarylenethersulfone oder -ketone mit Struktureinheiten (I₁), (I₂), (I₂₅) oder (I₂₆) enthalten. Dazu zählen beispielsweise Mikropulver, die als wesentliche Komponente B₁)

- 5 Polyarylenethersulfone mit 0 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₁) und 0 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 95 Mol-% Struktureinheiten (I₂) enthalten.

- Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können auch Co- oder
- 10 Blockcopolymere sein, in denen Polyarylenethersegmente und Segmente von anderen thermoplastischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, aromatischen Polycarbonaten, Polyester carbonaten, Polysiloxanen, Polyimiden oder Polyetherimiden vorliegen. Die Molekulargewichte der Blöcke bzw. der Pfropfarme in den
- 15 Copolymeren liegt in der Regel im Bereich von 1 000 bis 30 000 g/mol. Die Blöcke unterschiedlicher Struktur können alternierend oder statistisch angeordnet sein. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone in den Co- oder Blockcopolymeren beträgt im allgemeinen mindestens 3, vorzugsweise mindestens 10
- 20 Gew.-%. Der Gewichtsanteil der Polyarylenethersulfone oder -ketone kann bis zu 97 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit einem Gewichtsanteil an Polyarylenethersulfone oder -ketone mit bis zu 90 Gew.-%. Besonders bevorzugt werden Co- oder Blockcopolymere mit 20 bis 80 Gew.-% Polyaryl-
- 25 ether.

- Die Polyarylenethersulfone oder -ketone können beliebige Endgruppen z.B. Halogen-, Methoxy-, Benzyloxy-, Phenoxy- oder Amino-
- 30 Methoxygruppen. Gruppen enthalten. Bevorzugte Endgruppen sind Halogen- oder

- Im allgemeinen weisen die Polyarylenethersulfone oder -ketone mittlere Molekulargewichte \bar{M}_n (Zahlenmittel) im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol und relative Viskositäten von 0,25 bis 0,95 dl/g
- 35 auf. Die relativen Viskositäten werden je nach Löslichkeit der Polyarylenethersulfone oder -ketone entweder in 1 gew.-%iger N-Methylpyrrolidon-Lösung, in Mischungen aus Phenol und Dichlormethan oder in 96 %iger Schwefelsäure bei jeweils 20°C bzw. 25°C gemessen.

- 40 Die als Komponente B₁) in Betracht kommenden Polyarylenethersulfone oder -ketone sind an sich bekannt und können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

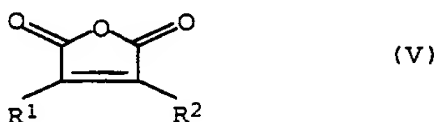
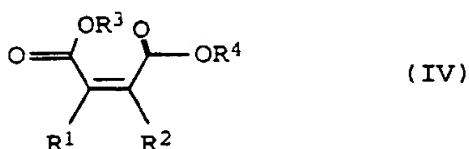
- 45 Erfindungsgemäß können die Mikropulver als wesentliche Komponente B) Polyarylenethersulfone oder -ketone enthalten, die durch Umsetzen eines Polyarylenethersulfons oder -ketons B₁) mit einer re-

12

aktiven Verbindung erhältlich sind. Die reaktiven Verbindungen enthalten neben einer C,C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureimid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppe.

Typisch geeignete Verbindungen sind beispielsweise Maleinsäure, Methylmaleinsäure, Itaconsäure, Tetrahydrophthalsäure, deren Anhydride und Imide, Fumarsäure, die Mono- und Diester dieser Säuren, z.B. von C₁-C₁₈-Alkanolen, die Mono- oder Diamide dieser Säuren wie N-Phenylmaleinimid, Maleinsäurehydrazid.

Bevorzugt werden α , β -ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride, Di-Ester und Mono-Ester der nachstehenden allgemeinen Struktur IV und V verwendet.



30 wobei

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff sowie C₁-C₁₈-Alkyl-Gruppen sein können.

35 Besonders geeignete Verbindungen sind Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure und Itaconsäure.

Die Polymeren und die reaktive Verbindung können z.B. in einem aromatischen Lösungsmittel miteinander umgesetzt werden. Als besonders geeignete Lösungsmittel haben sich Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und N-Methylpyrrolidon erwiesen. Dabei wird im allgemeinen ein üblicher Radikalinitiator eingesetzt. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 75 - 150°C ausgeführt. Das Reaktionsprodukt wird durch Fällung mit einem üblichen Fällungsmittel, wie niedermolekularer Alkohol und Keton, oder durch Entfernen des

13

Lösungsmittels (z.B. im Entgasungsextruder, Dünnschichtverdampfer), gewonnen.

Die Reaktionsteilnehmer können aber beispielsweise auch bei einer
5 Temperatur von 270 - 350°C in der Schmelze in einem kontinuierlich oder absatzweise arbeitenden Mischaggregat (z.B. Ein- oder Zweiwellenextruder, Knetter) umgesetzt, werden.

Die reaktive Verbindung wird dabei vorzugsweise in flüssiger
10 Form, insbesondere innerhalb der Knetzone eines Mischaggregats zur Schmelze des Polymeren zudosiert.

Bevorzugt werden in den Mikropulvern modifizierte Polyarylenethersulfone oder -ketone B₂) eingesetzt, die durch Umsetzen von 80
15 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99 Gew.-% des unmodifizierten Polyarylenethersulfonen oder -ketonen B₁), mit 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% der reaktiven Verbindung erhalten worden sind.

20 Besonders bevorzugt werden als Komponente B₂) mit 0,1 bis 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid gepfropfte Polyarylenethersulfone. Dabei werden Polyarylenethersulfone, enthaltend 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₁ und 5 bis 95 Mol-% Einheiten I₂ bevorzugt.

25 Polyarylenethersulfone mit 80 bis 95, vorzugsweise 85 bis 95 mol-% Einheiten der Formel I₂ und I₁ und entsprechend 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 mol-% Einheiten der Formel I₁ bzw. I₂ seien hier insbesondere erwähnt.

30 Als Radikalstarter können in der Regel die in der Fachliteratur (z.B. J.K. Kochi, "Free Radicals", J. Wiley, New York, 1973) beschriebenen Verbindungen Verwendung finden.

Üblicherweise werden die Radikalstarter in Mengen von etwa 0,01
35 bis etwa 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzten Polyarylenethersulfone oder -ketone B₁) verwendet. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Radikalstarter eingesetzt werden.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen als Mikropulver enthaltenen Polyphenylenether B₃) sind an sich bekannt.
40

Es handelt sich um Verbindungen auf Basis von substituierten, insbesondere disubstituierten Polyphenylenethern, wobei der Ethersauerstoff der einen Einheit an den Benzolkern der benach-
45 barten Einheiten gebunden ist. Vorzugsweise werden in 2- und/oder 6-Stellung zum Sauerstoffatom substituierte Polyphenylenether verwendet. Als Beispiele für Substituenten sind Halogenatome wie

Chlor oder Brom und Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die vorzugsweise kein α -ständiges tertiäres Wasserstoffatom aufweisen, z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylreste zu nennen. Die Alkylreste können wiederum durch Halogenatome wie Chlor oder Brom oder durch eine Hydroxylgruppe substituiert sein. Weitere Beispiele möglicher Substituenten sind Alkoxireste, vorzugsweise mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls durch Halogenatome und/oder Alkylgruppen substituierte Phenylreste. Ebenfalls geeignet sind Copolymere verschiedener Phenole wie z.B. Copolymere von 2,6-Dimethylphenol und 2,3,6-Trimethylphenol. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Polyphenylenether eingesetzt werden.

Beispiele für Polyphenylenether sind

- 15 Poly(2,6-dilauryl-1,4-phenylenether),
Poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylenether), Poly(2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2,6-diethoxy-1,4-phenylenether),
Poly(2-methoxy-6-ethoxy-1,4-phenylenether),
Poly(2-ethyl-6-stearyloxy-1,4-phenylenether),
- 20 Poly(2,6-dichlor-1,4-phenylenether),
Poly(2-methyl-6-phenyl-1,4-phenylenether),
Poly(2,6-dibenzyl-1,4-phenylenether), Poly(2-ethoxy-1,4-phenylenether), Poly(2-chlor-1,4-phenylenether),
Poly(2,5-dibrom-1,4-phenylenether). Bevorzugt werden Poly-
- 25 phenylenether eingesetzt, bei denen die Substituenten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, wie
Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylenether),
Poly(2,6-diethyl-1,4-phenylenether),
Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether), Poly(2-phenylenether),
- 30 Poly(2-methyl-6-ethyl-1,4-phenylenether),
Poly(2-methyl-6-propyl-1,4-phenylenether),
Poly(2,6-dipropyl-1,4-phenylenether) und
Poly(2-ethyl-6-propyl-1,4-phenylenether).
- 35 Unter Polyphenylenethern im Sinne der Erfindung sollen auch solche verstanden werden, die mit Monomeren wie Fumarsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid modifiziert sind.

Derartige Polyphenylenether sind u.a. in der WO 87/00540 beschrieben.

Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Polyphenylenether werden solche bevorzugt, die eine Grenzviskosität von 0,2 bis 0,7 dl/g, bevorzugt von 0,42 bis 0,6 dl/g gemessen in Chloroform bei 30°C, aufweisen.

15

Diese Grenzviskosität entspricht einem mittleren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) \bar{M}_w von 10.000 bis 50.000, bevorzugt 25.000 bis 50.000 und insbesondere 40.000 bis 50.000.

- 5 Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt im allgemeinen mittels Gelpermeationschromatographie (Shodex-Trennsäulen 0,8 x 50 cm des Typs A 803, A 804 und A 805 mit THF als Elutionsmittel bei Raumtemperatur). Die Lösung der PPE-Proben in THF erfolgt unter Druck bei 110°C, wobei 0,16 ml einer 0,25 gew.-%igen
- 10 Lösung eingerührt werden.

Die Detektion erfolgt mit einem UV-Detektor. Die Eichung der Säulen wurde mit PPE-Proben durchgeführt, deren absolute Molekulargewichtsverteilungen durch eine GPC-Laser-Lichts-

- 15 treungskombination bestimmt wurde.

Selbstverständlich können auch Mischungen von Polyphenylenethern mit unterschiedlichen Molekulargewichten eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

20

Der Polyphenylenether B₃) kann bis zu 50 Gew.-%, bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B₃) durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt sein, das vorzugsweise mit dem eingesetzten Polyphenylenether verträglich ist.

25

Beispiele für bevorzugte, mit Polyphenylenethern verträgliche vinylaromatische Polymere sind der Monographie von O. Olabisi, Polymer-Polymer Miscibility, 1979, S. 224 bis 230 und 245 zu entnehmen.

30

Es kommen sowohl Homo- als auch Copolymerisate von vinylaromatischen Monomeren mit 8 bis 12 C-Atomen in Betracht.

Als monovinylaromatische Verbindungen kommen dabei insbesondere

- 35 Styrol in Betracht, ferner die kern- oder seitenkettenalkylierten Styrole. Als Beispiele seien Chlorstyrol, α -Methylstyrol, Styrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol und p-tert.-Butylstyrol genannt. Vorzugsweise wird jedoch Styrol allein verwendet.

- 40 Die Homopolymerisate werden im allgemeinen nach den bekannten Verfahren in Masse, Lösung oder Suspension hergestellt (vgl. Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seiten 265 bis 272, Verlag Chemie, Weinheim 1980). Die Homopolymerisate können Gewichtsmittel der Molekulargewichte M_w von 100 bis 300.000 auf-
- 45 weisen, die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

16

Als Comonomere zur Herstellung von Copolymerisaten kommen z.B. (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid sowie Maleinsäureimide, Acrylamid und Methacrylamide sowie deren N,N- oder
5 N-alkylsubstituierten Derivate mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Frage.

Die Comonomeren sind je nach ihrer chemischen Struktur in unterschiedlichen Mengen in deren Styrolpolymerisaten enthalten. Ent-
10 scheidend für den Gehalt an Comonomeren im Mischpolymerisat ist die Mischbarkeit des Copolymerisates mit dem Polyphenylenether. Solche Mischungsgrenzen sind bekannt und beispielsweise in der US-P 4 360 618, 4 405 753 und in der Veröffentlichung von J.R. Fried, G.A. Hanna, Polymer Eng. Scie. Band 22 (1982) Seite 705ff
15 beschrieben. Die Herstellung der Copolymeren erfolgt nach bekannten Verfahren, die beispielsweise in Ullmanns Enzyklopädie der techn. Chemie, Band 19, Seite 273ff, Verlag Chemie, Weinheim (1980) beschrieben sind. Die Copolymerisate haben im allgemeinen Gewichtsmittel des Molekulargewichts (M_w) von 10.000 bis 300.000,
20 die nach üblichen Methoden bestimmt werden können.

Bevorzugte vinylaromatische Verbindung ist ein schlagfest modifiziertes Polystyrol, dessen Kautschukgehalt im allgemeinen von 3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 4 bis 15 Gew.-% beträgt.

25

Die meist angewandten Verfahren zur Herstellung schlagzähmodifizierter Styrolpolymerisate sind die Polymerisation in Masse oder Lösung in Gegenwart eines Kautschuks, wie es beispielsweise in der US-Patentschrift 2 694 692 beschrieben ist, und Verfahren zur
30 Massesuspensionspolymerisation, wie sie beispielsweise in der US-Patentschrift 2 862 906 beschrieben sind. Selbstverständlich sind auch andere Verfahren anwendbar, sofern die gewünschte Teilchengröße der Kautschukphase eingestellt wird.

35 Als Kautschuke werden die üblicherweise für die Schlagzähmodifizierung von Styrolpolymerisaten gebräuchlich natürlichen oder synthetischen Kautschuke eingesetzt. Geeignete Kautschuke im Sinne der Erfindung sind neben Naturkautschuk z.B. Polybutadien, Polyisopren und Mischpolymerisate des Butadiens und/oder Isoprens
40 mit Styrol und anderen Comonomeren, die eine Glasatemperatur, bestimmt nach K.H. Illers und H. Breuer, Kolloidzeitschrift 190 (1), 16-34 (1963), unter -20°C besitzen.

Es können auch Mischungen von schlagfest modifizierten und nicht-
45 schlagfest modifizierten vinylaromatischen Polymeren eingesetzt werden, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

Die Mikropulver können als Polymer B), Polyimide (B₄) enthalten. Wesentlich hierbei ist, daß die Polyimide thermoplastisch verarbeitbar sind oder sich entsprechend gut in geeigneten Lösungsmitteln lösen lassen, damit derartige Mikropulver hergestellt werden können.

- Bevorzugte Polyimide und deren Herstellung sind z.B. in der DE-A 4 404 891 beschrieben. Derartige Polyimide weisen in der Regel reduzierte Viskositäten im Bereich von 20 bis 200 ml/g auf.
- 10 Vorzugsweise liegen die reduzierten Viskositäten im Bereich von 30 bis 130 ml/g. Dabei werden die reduzierten Viskositäten in N-Methylpyrrolidon bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml gemessen. Derartige Polyimide fallen im allgemeinen als kristalline Substanzen an. In der Regel lassen sie sich jedoch nicht rekri-
- 15 stallisieren. Die Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen werden üblicherweise mittels DSC bestimmt. Dazu werden die Polyimide mit einer Heizrate von 20°C/min aufgeheizt. Im allgemeinen liegen die Schmelzpunkte im Bereich von 250 bis 500, insbesondere von 280 bis 450°C. Die Glasübergangstemperaturen liegen im allge-
- 20 meinen im Bereich von 200 bis 400, insbesondere von 220 bis 380°C.

- Um gute mechanische Eigenschaften zu erzielen, ist es vorteilhaft, wenn der Zahlenmittelwert des Molekulargewichtes \bar{M}_n der erfindungsgemäßen Polyimide mindestens 8000 g/mol beträgt. Für
- 25 viele Anwendungszwecke kann \bar{M}_n im Bereich von 15 000 bis 20 000 g/mol liegen; Molekulargewichte \bar{M}_n von mehr als 30 000 g/mol sind meist nicht erforderlich.

- Die in der DE-A 44 04 891 beschriebenen Polyimide zeichnen sich
- 30 durch ihre gute Löslichkeit in den genannten Lösungsmitteln aus. Im allgemeinen sind sie auch in Konzentrationen von über 10 Gew.-% vollständig in diesen löslich.

- Weitere geeignete Polyimide sowie deren Herstellverfahren sind
- 35 den der US 3 234 181, EP-A 117 416 sowie US 4 065 345 zu entnehmen.

- Neben den wesentlichen Komponenten A) und B) können die Mikropulver noch z.B. bis zu 40 Gew.-% weitere Additive C) wie Flamm-
- 40 schutzmittel, Füllstoffe oder Stabilisatoren enthalten, wobei sich das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C) jeweils zu 100 % ergänzt.

Die Sprühtrocknung der Polymeren B) erfolgt durch Zerstäuben der Schmelzen oder Lösungen in ein unter den Verfahrensbedingungen inertes Gas wie Luft oder Stickstoff. Vorzugsweise werden die Polymeren B) vor dem Versprühen in einem Lösungsmittel gelöst.

5

Als Lösungsmittel eignen sich dipolar aprotische Flüssigkeiten. Zu den geeigneten Lösungsmitteln zählen N-substituierte Säureamide, Sulfoxide und Sulfone. Beispiele sind N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfon,

- 10 Tetramethylensulfon (Sulfolan) oder Diphenylsulfon. Darunter sind N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid besonders bevorzugt. Für besonders schwerlösliche Polymere B) eignet sich vor allem Diphenylsulfon, Ditolylsulfon oder Trifluoressigsäure als Lösungsmittel.

15

Entweder kann die Zerstäubungstemperatur so gewählt werden, daß die Schmelze oder die Lösung, die für die Zerstäubung geeignete Viskosität besitzt, oder der Feststoffgehalt der Lösung kann so gewählt werden, daß die Lösung die geeignete Viskosität bei einer

- 20 bestimmten Zerstäubungstemperatur hat, wobei letzteres bevorzugt wird. Die reduzierte Viskosität der Lösung beträgt bei Zerstäubungstemperatur bis zu 8 000 mPas. Sie kann auch darüber liegen, beispielsweise 10 000 mPas. Im allgemeinen sind Lösungen höherer Viskositäten nur noch schwer zu zerstäuben. Bevorzugt werden reduzierte Viskositäten von 1 000 mPas und weniger. Besonders bevorzugt werden 5 bis 500 mPas, insbesondere 10 bis 100 mPas.

Im allgemeinen werden die Lösungen, die Raumtemperatur haben, zerstäubt. Um deren Viskosität zu verringern, kann es erforderlich

30 lich sein, die Lösungen bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 50 bis 100°C zu versprühen. In der Regel liegen die Zerstäubungstemperaturen jedoch unterhalb der Siedetemperatur des jeweiligen Lösungsmittels.

- 35 Zur Zerstäubung können pneumatische Zerstäuber wie Mehrstoffdüsen, insbesondere Zweistoffdüsen verwendet werden. Als Beispiel hierfür seien zweiflutige oder dreiflutige Zweistoffdüsen genannt. Um einen Drall oder eine Strömungsumlenkung zu erzeugen, können die Zweistoffdüsen Einbauten enthalten. Diese können so-
- 40 wohl gas- als auch flüssigkeitsseitig angebracht sein. Es ist auch möglich, Ultraschallzerstäuber einzusetzen.

- Das Verhältnis von Zerstäubergasmassen- zu Flüssigkeitsmassen-durchsatz ist im allgemeinen größer 2. Als besonders vorteilhaft
- 45 haben sich Zerstäubergas-/Flüssigkeitsdurchsätze im Verhältnis von 3 bis 10 erwiesen. In der Regel sind Gasdrucke von 5 bar oder

mehr erforderlich. Mehr als 100 bar Gasdruck sind nur selten nötig. Im allgemeinen betragen die Gasdrucke von 10 bis 70 bar.

Nach der Zerstäubung können die Flüssigkeitströpfchen in einer
5 Trockenkammer beispielsweise in einem Sprühturm bekannter Bauart
getrocknet werden (siehe z.B. K. Masters: Spray Drying Handbook,
Leonhard Hill Books, London 1972). Die Verdampfung des Lösungs-
mittels kann sowohl bei Normaldruck als auch im Vakuum erfolgen.
Die zur Lösungsmittelverdampfung erforderliche Wärme wird dabei
10 bevorzugt am Kopf des Turmes durch ein inertes Trocknungsgas zu-
geführt. Als Trocknungsgas eignet sich vor allem Stickstoff. Es
können aber auch andere Gase wie Kohlendioxid oder Luft verwendet
werden. Die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms ist vorzugs-
weise größer als die Verdampfungstemperatur des Lösungsmittels
15 und kann von Raumtemperatur bis 500°C betragen. Im allgemeinen be-
trägt sie 100°C oder mehr. Bevorzugt liegt sie im Bereich von
200°C bis 300°C.

Vorzugsweise strömt das Trocknungsgas zusammen mit den Flüssig-
20 keitströpfchen durch den Trockenturm und wird am Ausgang des
Turmes zusammen mit dem Trockengut abgesaugt. Die Gastemperatur
am Ausgang des Turmes hängt von dem gewünschten Restlösungsmit-
telgehalt des Pulvers ab. Sie kann von Raumtemperatur bis knapp
weniger als die Gastemperatur am Kopf des Trockenturms betragen.
25 In der Regel beträgt sie 50°C oder mehr, beispielsweise 120°C bis
170°C. Im allgemeinen sind Temperaturen größer als 200°C nicht er-
forderlich.

Das Pulver kann im allgemeinen wie üblich durch Filter oder
30 Zyklone von dem Gasstrom getrennt werden. Für die Herstellung der
erfindungsgemäßen Mikropulver werden bevorzugt Filter zur Fest-
stoffabtrennung verwendet.

Der Restlösungsmittelgehalt des Mikropulvers beträgt ohne Nacht-
35 rocknung im allgemeinen nicht mehr als 5 %, insbesondere kleiner
als 2 %. Um den Gehalt an Restlösungsmittel weiter zu verringern,
kann der Sprühtrocknung eine Nachrocknung, die mit einer Nach-
kühlung kombiniert sein kann, nachgeschaltet sein. Die Nachrock-
nung kann beispielsweise in einem Wirbelbett oder Fließbett er-
40 folgen.

Bei der Sprühtrocknung ist es möglich Sprühhilfsmittel mitzuver-
wenden. Als Sprühhilfsmittel sind beispielsweise feinkörnige an-
organische Materialien wie Silizumdioxid, hydrophobe Kieselsäure
45 oder Aluminiumoxid insbesondere Polytetrafluorethylen zu nennen.
Die Sprühhilfsmittel werden in der Regel in Mengen von 0,1 bis

20

20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Polymeren B), angewandt.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können nach an sich bekannten
5 Verfahren thermoplastisch zu Formkörpern, Fasern, flächigen Gebilden oder Folien verarbeitet werden. Sie zeichnen sich allgemein durch gute mechanische Eigenschaften aus.

Bevorzugt werden im Rahmen der erfindungsgemäßen Verwendung aus
10 den vorstehend beschriebenen Formmassen mit energiereicher Strahlung beschriftete Formkörper hergestellt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Beschriftung von Formkörpern auf der Basis thermoplastischer Kunststoffe wird letzterem
15 zunächst das Mikropulver zugesetzt und aus der so erhältlichen Mischung über die Schmelzphase Formkörper hergestellt. Anschließend werden diese Formkörper energiereicher Strahlung ausgesetzt, um die gewünschte Beschriftung zu erhalten.

20 Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, daß als Additiv das vorstehend beschriebene Mikropulver des Polymeren B) eingesetzt wird.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Formmassen 1 bis 200 vorzugsweise
25 zugsweise 5 bis 100 ppm eines Pigmentes enthalten.

Ein bevorzugtes Beispiel solcher Additive ist Knochenasche, die z.B. aus calzinieren oder gemahlenen Tierknochen erhältlich ist. Durch entsprechende Zerkleinerung und Nachbehandlung von roher
30 Knochenholzkohle sind Produkte erhältlich, die in Farbtintensität und Teilchengröße variieren.

Herkömmliche Knochenasche hat im allgemeinen etwa folgende Zusammensetzung:

35

85 bis 90 Gew.-%	Calciumphosphat
7,5 bis 12 Gew.-%	Kohlenstoff
~ 1,5 Gew.-%	Wasser

40 Der pH-Wert liegt im allgemeinen im Bereich von 7 bis 9, insbesondere von 7,5 bis 8,5 und die Dichte im Bereich von 1,8 bis 3,0, vorzugsweise 2,1 bis 2,5 g/cm³.

Für die erfindungsgemäßen Formmassen geeignete Knochenasche ist
45 z.B. von Hoover Colour Corporation unter der Bezeichnung "Bone Black" erhältlich.

Als Ruß sind prinzipiell Produkte geeignet, wie sie z.B. in Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 3, S. 34 ff (Inter-science Encyclopedia, New York) beschrieben sind.

- 5 Weitere geeignete Pigmente sind Eisenoxidschwarz (Fe_3O_4), Spinellschwarz ($\text{Cu}(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_4$) und Manganschwarz (Mischung aus Mangandioxid, Siliciumdioxid und Eisenoxid). Weiterhin sind auch Kupferphthalocyaninpigmente einsetzbar.
- 10 Als energiereiche Strahlung im erfindungsgemäßen Verfahren kann z.B. Elektronen- oder Laserstrahlung verwendet werden, wobei Laserstrahlung bevorzugt verwendet wird. Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Festkörperlaser eingesetzt. Die zu beschriftenden Formkörper können z.B. über eine entsprechende Maske, die der gewünschten Beschriftung entspricht, der Strahlung ausgesetzt werden, die
- 15 Steuerung des Elektronen- oder Laserstrahls kann aber auch durch computergesteuerte Ablenkspiegel erfolgen.

- Intensität und Dauer der Belichtung beeinflussen dabei Kontrast,
- 20 Eindringtiefe und Oberflächenstruktur des Formkörpers. Detailliertere Aussagen hierüber finden sich beispielsweise in zwei einschlägigen Veröffentlichungen in Kunststoffe 81 (1991), Heft 4, Seiten 341ff sowie in Kunststoffe 78 (1988), Heft 8, Seiten 688ff die sich mit der Laserbeschriftung von Formkörpern
- 25 aus thermoplastischen Kunststoffen befassen. Weiterhin seien die DE-A 39 36 926, DE 36 19 670, DE 30 44 722 und die EP-A 190 997 genannt.

- Aus den erfindungsgemäßen Formmassen sind laserbeschriftbare
- 30 Formkörper herstellbar, die eine gut lesbare dunkle Schrift vor hellem Hintergrund aufweisen.

Beispiele

- 35 Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A/1: Polyamid 66 mit einer Viskositätszahl (VZ) von 151 ml/g, gemessen in 96 gew.-%iger H_2SO_4 als 0,5 gew.-%ige Lösung bei 25°C nach ISO 307 (Ultramid® A3 der BASF AG)

40

A/2: Polybutylenterephthalat mit einer VZ von 130 ml/g, gemessen in Phenol/Dichlorbenzol (1:1) als 0,5 gew.-%ige Lösung bei 25°C (Ultradur® B 4500 der BASF AG)

- 45 A/3: Polyoxymethylencopolymerisat, hergestellt aus einer Mischung aus 97,3 Gew.-% Trioxan und 2,7 Gew.-% Butandiolformal, welches etwa 3 Gew.-% nicht umgesetztes Trioxan und 5 Gew.-%

22

thermisch instabile Anteile enthielt. Nach Abbau der thermisch instabilen Anteile und Entfernung des freigesetzten Trioxans und Formaldehyds hatte das Copolymer ein Schmelzindex von 9 g/10 min (2,16 kg Belastung bei 190°C nach
 5 DIN 53 735). Das Rohpolymerisat enthielt 0,4 Gew.-% Irganox® 245 (Ciba-Geigy) und 0,2 Gew.-% eines Melamin-Formaldehyd-Kondensats entsprechend Bsp. 1 der DE-A 25 40 207

A/4: Homopolypropylen mit einem Schmelzindex von 11 g/10 min
 10 (2,16 kg/230°C) (Novolen® 1100 N der BASF AG)

B/1: Polyethersulfon-Mikropulver mit mittlerer Teilchengröße von 6,5 µm und einer VZ von 52 ml/g gemessen in 1 gew.-%iger Lösung aus Phenol/1,2-Dichlorbenzol (1:1).
 15

Die Herstellung des Mikropulvers erfolgte gemäß Beispiel 2 der DE-A 43 00 326:

Es wurde eine 16 gew.-%ige Lösung eines Polyarylenethersulfons,
 20 enthaltend im wesentlichen sich wiederholende Einheiten I₁



25 mit einer Viskositätszahl von 52 ml/g (gemessen in einer 1 Gew.-%igen Lösung aus Phenol und 1,2-Dichlorbenzol im Verhältnis 1:1) und einem Volumenfließindex von 140 ml/10 min (gemessen bei 360°C) in N-Methylpyrrolidon hergestellt. Diese Lösung, die
 30 eine reduzierte Viskosität von 200 mPas hatte, wurde in einer pneumatischen Zweistoffdüse mit 0,5 mm Flüssigkeitseinsatz (Modell 970 der Firma Schlick) bei einem Druck von 2 bar versprüht. Der Flüssigkeitsdurchsatz betrug 300 g/h. Stickstoff, dessen Temperatur 220°C betrug, diente als Düsengas. Als Trockenkammer
 35 wurde ein Trockenturm mit einem Durchmesser von 20 cm und einer Länge von 2 m verwendet. Als Trockengas wurde Stickstoff, dessen Temperatur am Kopf des Trockenturmes 180°C betrug, verwendet. Die Stickstofftemperatur am Ausgang des Turms betrug 155°C.

40 Es wurden sphärische Teilchen mit glatter Oberfläche und einem mittleren Durchmesser (Zahlenmittelwert) von 6,5 µm erhalten. Dabei waren 96 Gew.-% des Mikropulvers Teilchen mit einem Durchmesser von kleiner 24 µm. Der Relative Span-Faktor betrug 2,5. Die Teilchendichte betrug 1,37 g/ml und das Schüttgewicht des Pulvers
 45 betrug 200 g/l.

23

Die Teilchengrößen wurden mittels eines Partikelgrößenanalysators (Modell Helos der Firma Sympatec) bestimmt. Dazu wurden jeweils 1 g des Mikropulvers in 100 ml H₂O unter Zusatz eines Tensids mittels Ultraschall dispergiert und von der so erhaltenen Dispersion 1 ml abgenommen und wiederum in 100 ml Wasser dispergiert. Die Messung der Teilchengrößen erfolgte durch Laser-Beugungsbestimmung (Laser-Beugungs-Partikelgrößenmeßgerät Cilas 715).

10 B/2: Polyethersulfon-Granulat (mit wiederholbaren Einheiten wie bei B/1) beschrieben) mit einer VZ von 53 ml/g gemessen in 1 gew.-%iger Lösung aus Phenol/1,2-Dichlorbenzol (1:1).

C: Ruß mit einer mittleren Teilchengröße (arithmetisches Mittel) von 14 nm (Printex[®] 90 der Degussa AG)

15

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A bis C wurden bei Raumtemperatur in einem Trockenmischer gemischt, auf einem Zweiwellenextruder, ZSK 40 (120 U/min, 20 kg/h), konfektioniert, verstrangt auf einer Spritzgußmaschine zu Prüfkörpern verarbeitet.

Verarbeitungstemperaturen für die Mischungen B und gegebenenfalls C mit

25 A/1: 280°C

A/2: 260°C

A/3: 250°C

A/4: 220°C

30 Die Zugfestigkeit wurde nach DIN 53 455, die Schlagzähigkeit nach DIN 53453 und die Reißdehnung nach ISO 527 bestimmt.

Die Ergebnisse der Messungen und die Zusammensetzungen der Formmassen sind in der Tabelle 1 zu entnehmen:

35

Tabelle 1

Bei- spiel	Zusammensetzung Gew.-%	Schlag- zähigkeit (kJ/m)	Reißdehnung (%)	Streck- spannung (N/mm)
40 1	98 A/1, 2B/1	k.B.	10.0	90
3V	98 A/1, 2B/2	8.0	3.9	65
6	98 A/2, 2B/1	k.B.	37	60
5V	98 A/2, 2B/2	5.0	8.4	45

45 V zum Vergleich
k.B. kein Bruch

Laserbeschriftung

Die in den Tabellen angegebenen Polymerzusammensetzungen wurden zu Rundscheiben verspritzt und mit einem Nd:YAG-Festkörperlaser 5 (Wellenlänge 1.064 μm , Geschwindigkeit 400 mm/sec) beschriftet. Weitere Verfahrensparameter wie Blende, Lampenstrom und Impulsfrequenz wurden für jedes Material optimiert (siehe Tabelle).

Die Beurteilung der Beschriftung erfolgt durch Bestimmung des 10 Kontrastes als Verhältnis von Hintergrund- und Zeichenleuchtdichte bei Beleuchtungsstärke von 500 cd/m^2 (je höher der Meßwert, desto besser der Kontrast), und durch visuelle Beurteilung (Note 1 = sehr gut, 6 = sehr schlecht). Ergebnisse der Laserbeschriftung und Zusammensetzungen der Formmassen sind Tabelle 2 15 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Ergebnisse der Laserbeschriftung

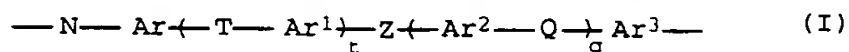
	Zusammensetzung (Gew.-%)	Beschriftungsbedingungen				Beurteilung der Beschriftung				
		Blenden- durchmesser mm	Lampen- stromstärke Ampere	Impuls- frequenz kHz	Kontrast max.	visuelle Beurteilung				Gesamt- urteil
1	98 A/1, 2 B/1	2.2/2.6	16.8	4.0	3.7	3+	2+	3		2-
2	98 A/1 2B/1 10 ppm C	2.2/2.6	16.8	4.0	4.0	3+	2+	3+		2
3V	98 A/1, 2 B/2	2.2/2.6	19.1	5.0	2.3	3	3	3		3
4V	100 A/1, 10 ppm C	2.2/2.6	20.9	4.0	nicht beschriftbar					
5V	98 A/2, 2 B/2	2.2/2.6	20.2	4.2	1.5	3-	3	2-		4+
6	98 A/2, 2 B/1	2.2/2.6	20.9	4.0	3.8	3	2	3		2
7V	100 A/2	2.2/2.6	20.9	4.0	1.0	unsaubere Schrift				
8	98 A/3, 2 B/1	1.9	13.3	3.0	2.6	3	4	3		3
9V	100 A/3	1.9	17.0	3.0	nicht beschriftbar					
10	98 A/4, 2 B/1	1.9	14.3	3.0	3.8	3-	2	2		2
11V	100 A/4	2.5	12.8	4.0	2.1	4	4	4		4

V: zum Vergleich

Patentansprüche

1. Formmassen auf der Basis thermoplastischer oder duro-
plastischer Kunststoffe A), enthaltend 0,05 bis 10 Gew.-%,
bezogen auf A), eines Mikropulvers mit sphärischen Teilchen
einer im wesentlichen glatten Oberflächenstruktur, welches
als wesentliche Komponente mindestens ein Polymer B), welches
verschieden von A) ist, enthält, ausgewählt aus der Gruppe
der Polyphenylenether, Polyarylenethersulfone, Polyarylen-
etherketone oder Polyimide.
2. Formmassen nach Anspruch 1, in denen das Mikropulver durch
Prillen der Schmelzen oder Sprühtrocknung der Lösungen der
Polymeren B) erhältlich ist.
3. Formmassen nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend als
Kunststoff A) ein Polyoxymethylenhomo- oder copolymerisat,
Polycarbonat, Polyester, Polyamid, Polyolefin, Polymethyl-
methacrylat, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisat (ABS)
und/oder Acrylnitril-Styrol-Acrylester-Polymerisat (ASA).
4. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen der mittlere
Teilchendurchmesser des Mikropulvers 1 bis 100 µm beträgt.
5. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 4, in denen das Mikro-
pulver als wesentliche Komponente

B₁) Polyarylenethersulfone oder Polyarylenetherketone mit
wiederkehrenden Einheiten I enthält



in denen t und q jeweils den Wert 0 oder eine ganze Zahl
von 1 bis 3 annehmen können; N -O- oder -S- bedeuten
kann; T und Q eine chemische Bindung oder eine Gruppe
ausgewählt aus -O-, -S-, C=O, S=O, -SO₂-, -N=N-, -R^aC=CR^b-
und -CR^cCR^d- sein können; R^a und R^b jeweils Wasserstoff-
atome, C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, R^c und R^d jeweils Wasser-
stoffatome, C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxy-, C₁-
bis C₁₀-Alkylaryl- oder C₆- bis C₁₈-Arylgruppen bedeuten
können, wobei die vorgenannten Gruppen jeweils auch mit
Fluor und/oder Chloratomen substituiert sein können; Z
eine Gruppe ausgewählt aus C=O, S=O und -SO₂- sein kann;

27

- Ar, Ar¹, Ar² und Ar³ für C₆- bis C₁₈-Arylgruppen stehen, wobei diese Substituenten haben können, ausgewählt aus C₁- bis C₁₀-Alkyl-, C₁- bis C₁₀-Alkylaryl-, C₆- bis C₁₈-Aryl-, C₁- bis C₁₀-Alkoxyreste und Halogenatome oder deren statistischen Copolymerisate oder Blockcopolymerisate oder
- 5
- B₂) Polyarylenethersulfone oder -ketone, erhältlich durch Umsetzen von B₁) mit einer reaktiven Verbindung, die neben einer C-C-Doppel- oder Dreifachbindung eine bzw. mehrere Carbonyl-, Carbonsäure-, Carboxylat-, Säureanhydrid-, Säureamid-, Carbonsäureester-, Amino-, Hydroxyl-, Epoxi-, Oxazolin-, Urethan-, Harnstoff-, Lactam- oder Halogenbenzylgruppen enthält oder deren statistischen Copolymerisaten oder Blockcopolymerisaten
- 10
- 15
- oder Mischungen aus B₁) mit B₂).
6. Formmassen nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen das Mikropulver als wesentliche Komponente einen Polyphenylenether B₃) enthält, welcher gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% bezogen auf B₃) durch ein vinylaromatisches Polymer ersetzt sein kann.
- 20
7. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörpern.
- 25
8. Verwendung der Formmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von mit Hilfe von energiereicher Strahlung beschriftbaren Formkörper.
- 30
9. Verfahren zur Beschriftung von Formkörpern auf der Basis thermoplastischer Kunststoffe, wobei dem thermoplastischen Kunststoff ein Additiv zugemischt wird und aus der so erhaltenen Mischung durch Verarbeitung über die Schmelzphase Formkörper hergestellt werden und anschließend die Formkörper energiereicher Strahlung ausgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Additiv ein Mikropulver gemäß einem der Ansprüche 1, 2 oder 4 bis 6 eingesetzt wird.
- 35
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliches Additiv Ruß oder Asche aus dem Rückstand trockendestillierbarer Biomasse oder deren Mischungen eingesetzt wird.
- 40

28

11. Formkörper erhältlich aus den Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6.
12. Beschriftete Formkörper, erhältlich nach dem Verfahren gemäß
5 einem der Ansprüche 9 oder 10.

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 95/01580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L101/00 B41M5/24 B41M1/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L B41M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO,A,91 00876 (HEXCEL CORPORATION) 24 January 1991 see page 2, line 16 - line 20 ---	1-7,11
X	EP,A,0 367 629 (BICC PUBLIC LIMITED COMPANY) 9 May 1990 see page 2, line 23 - line 25 ---	1,2,4,8, 9,12
A	DE,A,43 19 190 (BASF) 5 January 1994 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1995

Date of mailing of the international search report

06.10.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/01580

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9100876	24-01-91	US-A- 4945154 AU-A- 6147990 CA-A- 2063609 EP-A- 0481004 JP-T- 5500379	31-07-90 06-02-91 08-01-91 22-04-92 28-01-93
EP-A-367629	09-05-90	ES-T- 2052933	16-07-94
DE-A-4319190	05-01-94	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: onales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01580

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 6 C08L101/00 B41M5/24 B41M1/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L B41M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,91 00876 (HEXCEL CORPORATION) 24.Januar 1991 siehe Seite 2, Zeile 16 - Zeile 20 ---	1-7,11
X	EP,A,0 367 629 (BICC PUBLIC LIMITED COMPANY) 9.Mai 1990 siehe Seite 2, Zeile 23 - Zeile 25 ---	1,2,4,8, 9,12
A	DE,A,43 19 190 (BASF) 5.Januar 1994 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siche Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11.September 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

06.10.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/01580

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9100876	24-01-91	US-A- 4945154	31-07-90
		AU-A- 6147990	06-02-91
		CA-A- 2063609	08-01-91
		EP-A- 0481004	22-04-92
		JP-T- 5500379	28-01-93
EP-A-367629	09-05-90	ES-T- 2052933	16-07-94
DE-A-4319190	05-01-94	KEINE	